



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung: 39 b, 22/06
 Int. CL: C 08 f 27/00
 C 08 f 47/00
 Gesuchsnummer: 60582/58
 Anmeldungsdatum: 13. Juni 1958, 18 Uhr
 Priorität: Italien, 14. Juni 1957
 (8983/57)
 Patent erteilt: 31. Juli 1967
 Patentschrift veröffentlicht: 29. Dezember 1967

N

HAUPTPATENT

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand (Italien)

Verfahren zur Herstellung von Elastomeren aus α -Olefinpolymeren und -copolymeren

Giulio Natta, Giovanni Crespi und Mario Bruzzone, Mailand (Italien), sind als Erfinder genannt worden

1

Die Herstellung von Elastomeren aus linearen, im wesentlichen gesättigten und amorphen α -Olefinpolymeren durch Vulkanisation mit ungesättigten organischen Verbindungen mit einer oder mehreren funktionellen Säuregruppen im Molekül in Gegenwart von Radikalaktivatoren wird in einer früheren Patentanmeldung der Anmelderin beschrieben. Die mechanischen und elastischen Eigenschaften dieser Elastomere werden verbessert, wenn zusätzlich zu den vorerwähnten Zusätzen mehrwertige basische Substanzen, wie z. B. Metalloxyde, der Vulkanisationsmischung zugesetzt werden. Die erhaltenen Elastomere haben eine höhere Dichte und einen höheren Anfangselastizitätsmodul als diejenigen, welche durch Vulkanisation ohne Zusatz von Metalloxyden erhalten werden.

Bei Einführung von Metalloxyden im Überschuss über die stöchiometrische Menge von Säuregruppen, welche in der Polymermasse anwesend sind, werden opake Produkte erhalten. Ausserdem hat die Einführung von polaren Gruppen, welche auf die Polymerkette aufgepfropft sind, einen ungünstigen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, und das Polymer kann bis zu einem gewissen Mass hydrophil werden.

Andererseits ist es bekannt, dass Radikalaktivatoren auch bei gesättigten Kohlenwasserstoffpolymeren, beispielsweise Polyäthylen, Querbindungen verursachen können, und dass diese Querbindungen im wesentlichen auf Kopplungsreaktionen von Radikalen, welche auf der Polymerkette durch Reaktion mit dem Initiator gebildet wurden, zurückzuführen sind. Eine derartige Querbindungsreaktion bzw. Vernetzung ist in der Regel von Abbaureaktionen an den Hauptketten des Polymers begleitet, welche auch dann stattfinden, wenn tertiäre Kohlenstoffatome im Polymer anwesend sind. Durch die Gegenwart bestimmter Gruppen oder Doppelbindungen im Polymer kann das Vorherrschen von Querbindungsreaktionen im Vergleich zu Abbaureaktionen beeinflusst werden. Es wurde bereits berichtet (siehe Mark, Tobolsky, Physical chemistry of high polymeric systems, Interscience Publ. N. Y. [1950],

2

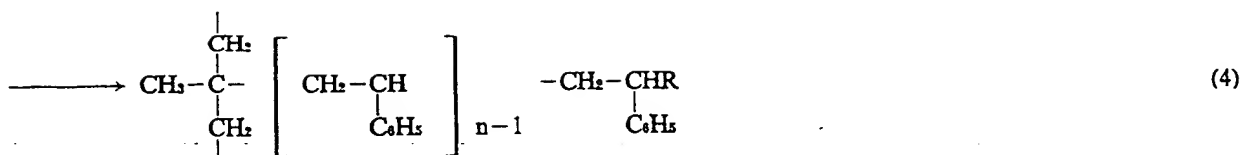
Seite 486), dass Methylseitengruppen eine Bevorzugung der Spaltreaktionen bewirken können. Da Spaltreaktionen und Aufbaureaktionen (in ihrer Eigenschaft in Vernetzungsreaktionen und Verzweigungsreaktionen geteilt) durch Radikalaktivatoren verursacht werden, ist es offensichtlich, dass durch Erhöhung der Konzentration von Radikalaktivator in Mischung mit einem gegebenen Polymer entweder die Abbaureaktion oder die Vernetzungsreaktion verstärkt werden kann, was davon abhängt, ob entweder die erstere oder die letztere ursprünglich vorherrschend war.

Wenn der Mischung Substanzen zugesetzt werden, welche stabile Radikale bilden können (beispielsweise Hexaphenyläthan), Peptisationsmittel, Radikalinhibitoren im allgemeinen oder einige Arten von Antioxydantien, kann ein Überwiegen der Abbaureaktionen erhalten werden, da diese Substanzen dazu neigen, die in den Polymerketten anwesenden Radikale zu blockieren und dadurch deren Kopplungsreaktionen und daher auch die Bildung von Querbindungen verhindern. Es soll auch darauf hingewiesen werden, dass die durch den Radikalaktivator gelieferten Radikale an Kettenabbruchreaktionen teilnehmen können.

Mit linearen, im wesentlichen gesättigten und amorphen α -Olefinpolymeren und -copolymeren, insbesondere mit Äthylen-Propylen-Copolymeren, bei welchen das Verhältnis von Äthylen zu Propylen innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, überwiegen in Gegenwart von einigen Radikalaktivatoren die Aggregationsreaktionen gegenüber den Spaltreaktionen beträchtlich.

Aus diesen Polymeren können vulkanisierte Produkte erhalten werden, welche in den üblichen Lösungsmitteln des Ausgangspolymeren unlöslich sind und eine gute Schlagfestigkeit und gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Durch Erhöhen der Menge des Radikalaktivators und somit Zunahme der Aggregationsreaktionen können verschiedene Arten von Elastomeren mit relativ guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.



In Reaktion 4 findet die Bildung einer Seitenkette statt, da der Abbruch durch ein Radikal, welches durch den Aktivator geliefert wurde, verursacht wird. Es ist offensichtlich, dass die Vorherrschaft einer der beiden Reaktionen 3 oder 4 die Eigenschaften des erhaltenen Elastomers bestimmt, welche im wesentlichen von der Vernetzungsreaktion nach 3 abhängen.

Wenn anstelle von Styrol Divinylbenzol verwendet wird, ist es wahrscheinlicher, dass eine Kette, welche durch dieses Monomer gebildet und nach der Reaktion 2 auf das Copolymer aufgepfropft wurde, infolge der doppelten Polymerisationsmöglichkeit des Monomers an einer anderen Kette des Polymers endigen und dadurch eine Querverbindung verursachen wird. Es können tatsächlich durch Verwendung von Divinylbenzol anstelle von Styrol, wenn Konzentration und andere Vulkanisationsbedingungen gleich bleiben, Elastomere mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

In der folgenden Tabelle 2 sind die wichtigsten mechanischen Eigenschaften von vulkanisierten Produkten angegeben, welche aus einem Copolymer wie das von Tabelle 1 unter Verwendung von Styrol bzw. Divinylbenzol als Kohlenwasserstoff und Dicumylperoxyd (ein Teil auf 100 Teile Polymer) als Radikalaktivator erhalten wurden, wobei 30 Minuten lang bei 160° C vulkanisiert wurde.

Tabelle 2

Teile Styrol pro 100 Teile Polymer	Teile DVB (*) pro 100 Teile Polymer	spezifische Zugfestigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Modul bei 200% Dehnung kg/cm ²
10	—	35	750	9
—	10	45	500	15
40	—	180	840	13
—	40	205	580	31

(*) DVB ist eine Mischung, welche 60,5 % Divinylbenzol, 15,4 % Äthylvinylbenzol und 24,1 % gesättigte Arylalkylkohlenwasserstoffe enthält.

Der Vorteil der Verwendung von Kohlenwasserstoffen mit einem Gehalt von zwei oder mehreren polymerisierbaren Doppelbindungen ist offensichtlich; man kann annehmen, dass die Verzweigungen gemäss der Reaktionsart 4 durch freie Radikale wieder aktiviert werden können und dass dadurch die Wahrscheinlichkeit von Querverbindungen erhöht wird. Die Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehreren polymerisierbaren Doppelbindungen, welche vorzugsweise verwendet werden, sind Divinylbenzol, Butadien und substituierte Butadiene.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass auch mit Kohlenwasserstoffen, die nur eine polymerisierbare Doppelbindung besitzen, z. B. Styrol, Elastomere aus

Äthylen-Propylen Copolymeren der in Tabelle 1 gezeigten Art erhalten werden können, deren Eigenschaften wesentlich besser sind als die der vulkanisierten Produkte, welche unter Verwendung von Radikalaktivatoren allein (Tabelle 3) erhalten werden.

Tabelle 3

Teile DCP pro 100 Teile Copolymer	Teile Styrol pro 100 Teile Copolymer	spezifische Zugfestigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Modul bei 200% Dehnung kg/cm ²
3	—	25	400	15
3	40	105	620	17
2	—	32	600	13
2	40	165	750	15

Der polymerisierbare Kohlenwasserstoff trägt wahrscheinlich, wenn er in genügend hoher Konzentration anwesend ist, zu einer Abnahme des Polymerabbaus bei, da die freien Radikale, welche in der Polymerkette anwesend sind, sofort durch die Verbindung abgefangen werden, bevor Spaltreaktionen der Polymerkette stattfinden können.

Es ist daher möglich, verschiedene Grade von Querverbindungen zu erhalten durch Variation der Menge des dem Polymer zugemischten polymerisierbaren Kohlenwasserstoffes, wobei die Konzentration des Radikalaktivators gleichbleibt. In Tabelle 4 werden die wichtigsten mechanischen Eigenschaften von Produkten gezeigt, welche aus einem Copolymer, welches ähnlich dem in Tabelle 1 gezeigten ist, erhalten wurden und wobei unter Verwendung von Divinylbenzol in verschiedenen Mengen als polymerisierbarer Kohlenwasserstoff und von Dicumylperoxyd in einer Konzentration von 2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen Copolymer vulkanisiert wurde.

Tabelle 4

Teile DVB (*) pro 100 Teile Copolymer	spezifische Zugfestigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Modul bei 200% Dehnung kg/cm ²
—	32	600	13
10	58	500	16
20	115	450	33
40	135	450	37

Vulkanisation 30 Minuten lang bei 160° C.

(*) DVB ist eine Mischung, welche 60,5% Divinylbenzol, 15,4 % Äthylvinylbenzol, 24,1 % gesättigte Arylalkylkohlenwasserstoffe enthält.

60,5 % Divinylbenzol, 15,4 % Äthylvinylbenzol und 24,1 % gesättigte Arylalkylkohlenwasserstoffe enthält, gemischt; es werden dann 3 Teile Dicumylperoxyd zugesetzt und das Ganze wird 10 Minuten lang homogenisiert.

Die Mischung wird dann 30 Minuten lang bei 160° C in einer Presse mit geschlossenen Formen unter einem Druck von ungefähr 70 kg/cm² vulkanisiert.

Das vulkanisierte Produkt hat folgende mechanische Eigenschaften, die, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt wurden:

Spezifische Zugfestigkeit	128 kg/cm ²
Bruchdehnung	345 %
Modul bei 200% Dehnung	56 kg/cm ²

Beispiel 5

100 Teile des Äthylen-Propylen-Copolymers von Beispiel 1 werden mit 40 Teilen einer Mischung, die 60,5 % Divinylbenzol, 15,4 % Äthylvinylbenzol und 24,1 % gesättigte Arylalkylkohlenwasserstoffe enthält, gemischt; es wird dann 1 Teil Dicumylperoxyd zugesetzt und das Ganze wird 10 Minuten lang homogenisiert.

Die Mischung wird dann 30 Minuten lang bei 160° C in einer Presse mit geschlossenen Formen unter einem Druck von ungefähr 70 kg/cm² vulkanisiert.

Das vulkanisierte Produkt hat folgende mechanische Eigenschaften, die, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt wurden:

Spezifische Zugfestigkeit	206 kg/cm ²
Bruchdehnung	575 %
Modul bei 200% Dehnung	31 kg/cm ²

Beispiel 6

100 Teile eines amorphen, linearen Äthylen-Propylen-Copolymers mit einem Gehalt von 57 Gew.-% Polypropylen und mit einem Molgewicht von ungefähr 200 000 (viskosometrisch bestimmt) werden mit 40 Teilen Styrol gemischt.

Es wird dann 1 Teil Dicumylperoxyd zugesetzt und das Ganze wird 10 Minuten lang homogenisiert. Die Mischung wird dann 30 Minuten lang bei 160° C in einer Presse mit geschlossenen Formen vulkanisiert unter einem Druck von ungefähr 70 kg/cm².

Das vulkanisierte Produkt hat folgende mechanische Eigenschaften, die, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt wurden:

Spezifische Zugfestigkeit	178 kg/cm ²
Bruchdehnung	845 %
Modul bei 200% Dehnung	13 kg/cm ²

Beispiel 7

100 Teile des Äthylen-Propylen-Copolymers von Beispiel 6 werden mit 40 Teilen Styrol gemischt; es werden dann 2 Teile Dicumylperoxyd zugesetzt und das Ganze wird 10 Minuten homogenisiert.

Die Mischung wird 30 Minuten bei 160° C in einer Presse mit geschlossenen Formen unter einem Druck von 70 kg/cm² vulkanisiert.

Das vulkanisierte Produkt hat folgende mechanische Eigenschaften, welche, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt wurden:

Spezifische Zugfestigkeit
Bruchdehnung
Modul bei 200% Dehnung

166 kg/cm²
755 %
15 kg/cm²

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Elastomeren, mit einer Dichte von weniger als 1 g/cm³, dadurch gekennzeichnet, dass ein im wesentlichen amorpher, linearer, hochmolekularer Kohlenwasserstoff, der im wesentlichen gesättigt ist, und der im Polymer oder Copolymer eines α -Olefins der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ist, worin R eine niedere Alkylgruppe bedeutet, in Gegenwart eines Aktivators, welcher nach einem Radikalmeechanismus wirkt, durch einen oder mehrere polymerisierbare aromatische Kohlenwasserstoffe, welche wenigstens eine äthylenische Doppelbindung im Molekül enthalten, oder durch aliphatische Dienkohlenwasserstoffe vernetzt werden.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Copolymer mit dem polymerisierbaren Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur von 30 bis 70° C gemischt wird, worauf der Aktivator zugesetzt wird und die Mischung bei einer Temperatur, welche über der Mischtemperatur, vorzugsweise zwischen 100 und 250° C liegt, vulkanisiert wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polypropylen oder Polybuten-1 verwendet wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Copolymer ein Copolymer von Propylen oder Buten-1 mit Äthylen verwendet wird, das 20 bis 80 Gew.-% Äthylen enthält.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als vernetzender Kohlenwasserstoff Styrol oder Äthylvinylbenzol verwendet wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als vernetzender Kohlenwasserstoff Divinylbenzol verwendet wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als vernetzender Kohlenwasserstoff Butadien oder ein durch Alkyl substituiertes Butadien verwendet wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der vernetzende Kohlenwasserstoff in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% des Polymers oder Copolymers eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivator ein Peroxyd, ein Hydroperoxyd oder ein Perester in einer Menge von 0,5–10 Gew.-% des Polymers oder Copolymers verwendet wird.

9. Verfahren nach Unteranspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivator Dibenzoylperoxyd, Dicumylperoxyd, tert. Butylperoxyd, Chlorbenzoylperoxyd oder tert. Butylperbenzoat verwendet wird.

10. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung ein Füllstoff zugesetzt wird.

Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica

Vertreter: Bovard & Cie., Bern